



TITLE:

抄録

AUTHOR(S):

CITATION:

抄録. 物理化学の進歩 1940, 14(5): 248-260

ISSUE DATE:

1940-10-31

URL:

<http://hdl.handle.net/2433/46245>

RIGHT:

抄 録

62. 熱擴散に依る放射性 H^3 と D との分離G. T. Seaborg, A. C. Wahl 及 J. W. Kennedy,
J. Chem. Phys., 8 639~40 (1940).

Clusius, Dickel の熱擴散法に依る氣態同位元素の分離に於て分離係數 ($S.F. = (N_1/N_2)_{\text{bottom}} / (N_1/N_2)_{\text{top}}$, 茲に N_1, N_2 は同位元素の分子率を表はす.) が二成分の相對的濃度に無關係である可き事は合理的に思はれる. Enskog の簡單化した式の示す所によれば基礎的な熱擴散の過程に對する $S.F.$ は濃度は無關係である. 然し, $S.F.$ の分子率に對する變化が對流作用によつて單一分離の乗積を生ずるやうな過程から起る事も不可能ではなく, Clusius, Dickel の Cl 同位元素の分離の結果は $S.F.$ が高モル分子率 ($70 \sim 40\% \text{ } Cl^{35}$) と低モル分子率 ($12 \sim 0.6 \text{ } Cl^{35}$) の値では2~3程の差がある事を示してゐる. Clusius, Dickel の Column が極低いモル分子率ではどんな性質を示すかを見るために放射性 H^3 を用ひた. Column は長さ 7.5 m, 内徑 1.0 cm, 水冷により管を室溫に保ち, 管軸に Mo 線 (徑 0.4 mm) を張り電氣的に熱する. 5-L の瓦斯溜を管頂につけ, 試料は底部から導入する. 豫備試験を重水素—輕水素混合物で行ひ, 熱線の溫度 $250^\circ C$, ガスの壓力, 1 atm. の條件で3日後平衡に達した. 熱電導分析によるとガス溜には $18\% D$, 底部には $87\% D$ で, この値は $S.F. = 30$ を與へる. D と H^3 (モル分率約 10^{-11}) は上述の豫備試験と同様な條件で行はれ, H^3 含量は Geiger-Müller 計數管で測られる. 平衡に達した時 $S.F. = 5.0$ を得た. Enskog, Chapman の式に依る $S.F.$ の質量依存に従つて説明せば, この column の能率は低モル分子率でも極低モル分子率でも水素同位元素の分離には大同小異である事が分る. 重水素—放射性 H^3 混合物を用ひて $S.F.$ の熱線の溫度に對する關係を探究した所, 溫度上昇と共に $S.F.$ は増加し $800^\circ C$ で(最高有效溫度) 9 に達した. 溫度, 壓力, 管徑を適當に選べばもつと分離を促進せる事が出来るだらう. 更に $S.F.$ を増加させる他の方法は數本の column を直列に結合する造り方である. $S.F.$ がモル分子率に無關係なら(この實驗で大體示されてゐる如く)數本の直列 column に對する $S.F.$ は個々の $S.F.$ の積で與へられる事は容易に分る.

以前著者等が Cl 同位元素で行つた如く第二の column を上につけて, 豫期の如き $S.F.$ を得た. 勿論平衡に達する迄は單一 column の場合の十倍もの時間を要した. Clusius, Dickel column が D (重)— H (輕) 混合物を $800^\circ C$ の如き高温でどれ程分離するかは興味ある事である. この際の $S.F.$ の溫度依存が $D-H^3$ (放射性) 混合物のと同じであるとせば, 吾々の豫期では $800^\circ C$ で $S.F. = 54$ となる. (Enskog 式に基いて計算するともつと大きくなる.) $S.F. = 54$ は吾々の考へた極小値で, 天然の同位元素混合物から出發して column 一本では 11% , 二本では 37% , 三本では 97% の D を得る事が出来ると思はれる.

(屋代)

63. 分子線の化學的檢出

I. H. Simons 及 J. Glasser, *J. Chem. Phys.*,
8, 547~50 (1940).

テル、の薄膜は原子狀の水素、酸素、鹽素及び臭素の檢出上非常に有效である. テル、膜は 10^{-6} 耗 Hg の真空中に於て電氣爐にてテル、を加熱し蒸發させガラスの表面に薄膜を作る. この膜は安定で2分間位熱して作つた原子狀膜でも24時間空氣中に放置した後2時間排氣したものは尙現像が出来る. 空氣によつて侵されないことが判る. 現像は Odell の物理的現像法による.

水素原子に對する鋭敏度は加熱線より生ずる水素原子に對して研究せられた. 短い時間の曝寫の後に奇麗に現像した像は銀の粒子が用てくる. この粒子の數は曝寫が少いほど増す. この方法は定量的に適用ひ得るものと考へられる.

水素原子はテル、と反應して水化物を作り表面より蒸發する. この化學的檢出は同一條件に於ける他の方法より數倍感度がい. 無極放電より生ずる原子狀水素の場合も同様に良い結果が得られるがこの時 $0.6 \sim 3\%$ の水を加へると良い.

鹽素原子の場合は目に見える様な厚い膜に鹽素原子を曝寫すると像は周囲の膜より濃くなり, 厚さの薄い膜に曝寫すると周囲より像の色が薄くなる. 分子狀鹽素によつては像は生じない.

臭素ガスを放電して 10^{-4} – 10^{-6} mmHg の程度でスリットを通じて15分間曝露すると明瞭な像が得られる。厚い膜の場合は像を生じない。又像は分子状臭素によつて生じない。別にイオンの影響のないことは確かめられた。

メチル基に就ては四メチル鉛及びアセトンの熱分解によつて生ずるメチル基は長く曝露すると薄い像が得られる。

将来この方法により原子線の傳播、ハロゲンの分子能率及びハロゲン原子の分極率の研究に利用し得る又遊離基の問題、熱化学反応に於ける中間生成物たる原子状水素、酸素等の研究に用ひることが出来る。

(石川)

64. 熱力学と最低温度

C. G. Darwin, *Nature*, 145,

954~8 (1940).

エネルギー等分配を假定すると Dulong-Pessit の法則が出て来る。然し低温度で固體の比熱は非常に少くなる。其の理由は物質は個々の原子の和に過ぎないのでなく、原子の結合は振動弾性波の形であり、大なるエネルギーを要する速い振動は起り難く、遅い振動のみが成立する。固體は自由に吊るされた小さい棒状磁石と考へられる個々の原子から成るとすると、其は等分配の状態にある。其を磁場に入れると Magnet は磁場の方向に向き、磁氣能率が生ずる、エネルギー等分配に依存せば常磁性磁氣能率は低温度になる程感受性大になるから 0°K で最大となるので常磁性體を液體ヘリウム中で冷し、次ぎに強磁場に置くと温度が上る。其の熱はヘリウムに取られ、次に液體ヘリウムを取り、更に消磁するに温度は非常に低く降る(普通よく鐵明礬等が使はれる)。

其の過程を見るに Magnet を振子の如く考へれば、磁場が強くなると振動数が増し、従つて其のエネルギーが増加す、斯の如く常磁性體を強磁場に置くとエネルギーが増し、等分配の時より大となり、試料が暖められる、そして熱はヘリウムに取られ、また、等分配状態に戻る、そして再び磁場を弱めると Magnet はエネルギーを失ひ、等分配状態より非常に小さいエネルギーを持つ様になる。それで再び等分配状態を回復しようとして周囲から熱を奪ひ温

度は降る。只一回の操作で 2°K から 0.003°K になる。 0.003°K より更に低く下げられるかと云ふに其の困難は一つは熱力学で云はれてゐる如く或る温度範圍に涉つて比熱が大に成る所があるので温度低下がそれで邪魔される。其の爲に結晶を稀薄にすると(例へば iron alum に Nonmagnetic alum を入れる)よいが有效エネルギーを與へる Magnet が少くなるから多量の物質を強い磁場で使はねばならぬ。

更に低温度を得る方法として實驗は出来ないかも知れぬが原子の核磁性が應用されるだらう。これには反磁性の金屬鹽を取る。實驗は困難だが試料を豫め消磁的に冷却された常磁性體と接觸して、磁場内で其の $1/1000$ の温度まで冷すことが必要である。此の理論は然し困難がある。此の操作をするには Magnet からエネルギーを取り出すだけでは充分でなく、周囲 System からエネルギーを借り、等分配状態を回復しなければならぬ。實際此の場合 Magnet 以外にエネルギーを出すものは殆んどない。此の借りの割合は其の時の温度による。 1°K では瞬間的に得られ、 10^{-3}°K では数秒~数分間、 10^{-6}°K では 10^6 年間要する事になる。金屬であると高速度で電子が動いて置り、それが仲介となり、早く等分配状態になるから、 10^{-6}°K まで数年間で下げられると思はる。

(末廣)

65. 過冷ザロールの結晶速度に對する高周波電場の作用

R. J. Berlag 及 K. K. Demipow,
Acta Physicochim. U. R. S. S., 12,
608~16 (1940).

Muchin u. Urasowsky (1930) は過冷ザロール結晶速度に對する電場の作用を調べた結晶 10000 V/cm の電場で $15\sim 20\%$ の速度減小が見られた。又 Berlag u. Gorsky は過冷ザロール及びデフェニルの結晶速度に對する磁場の作用を研究した。(1934). この結果は誤差の範圍で影響のない事が分つた。

そこで、この報文の著者達は $9 \times 10^7\text{ Hz}$ ~ $3.5 \times 10^7\text{ Hz}$ ($\lambda = 3.3\text{ m} \sim 8.5\text{ m}$) の高周波を用ひて上記の實驗を行つて見た。電線損失のないやうに薄い硝子管の中にザロールを入れ熔かす。これを所要温度の恒温槽に入れ徐々に過冷する。品出はザロールの小片を入れて起す。結晶速度は固體と液體の界面が 1 cm 移動するに要する時間で定められ、其の讀みはスト

ツブウオッチとカテトメーターで爲される。高周波電場を掛けると速度は減小し、去ると又大體元の速度となる。勿論速度は温度にも影響されるのであるから、高周波電場の作用は温度上昇の時の作用と相似と云ふ結果を得る。620 V/cm の高周波電場の作用は $6\sim 7^\circ$ の温度上昇に相當する。此際高周波電場によつて電子管の壁の温度も高くなるが實測の結果は $0.2\sim 0.3$ 位も上昇して居らず、殆んどこの影響は考へなくともよい。又この電場内で結晶したザロールの試料は全體で $2\sim 2.5^\circ$ 以上は温度が上らない事が分つた。全試料の僅かな加熱の存在によつて、出来た個々の結晶が皆同温度を有すると云ふ事は云はれないから、出来つゝある結晶片の温度が周りの液相の温度よりも高くなる様な作用を電場が及ぼすと假定すると、上記の温度は出来つゝある結晶を又溶かす(即ち結晶速度の減小)に充分と考へられる。最後に此等の實驗は始め無電場で、次に電場を掛けて、更に再び電場を去つてと云ふ風に逐次行はれたのであるが、此際の全體としての結果に就いても注目せねばならぬ。即ち後の無電場の時の速度は始め無電場の時の速度と決して等しくなく常に大きく出る。この差は電場を去つてから経過する時間が短い程大となる。電場を去つてから数分にして始めて最初の値に戻る。

高周波電場内に於ける結晶機構の説明には其際のザロールの電気導率や電導常数を定めねばならぬ事は勿論であり、結晶中心の數に對する該電場の作用を考究するのも興味ある事と思はれる。之等は引き続き著者等に依つて研究されてゐる。(屋代)

66. 鹽素の photoexpansion; 鹽素原子の再結合

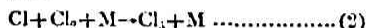
M. Ritchie 及 R. L. Smith., *J. Chem.*

Soc., 394~401 (1940).

著者等は前報 (*J. Chem. Soc.*, 1680 (1937)) に於いて臭素の photoexpansion (Buddle 効果とも云ふ。ハロゲン蒸氣に光をあてた時光化學的に出来た原子の再結合熱の爲起る温度的壓力増加) の大きさを種々の瓦斯を混入した場合について測定し、これを Br 原子の反應管壁への擴散及び混合瓦斯の熱傳導度との關係から解析し、 $\text{Br} + \text{Br} + \text{M} \rightarrow \text{Br}_2 + \text{M} \dots\dots (1)$ なる再結合過程に於ける第三分子 M としての種々の瓦斯分子の効率を比較するを得た。本研究に於いて此の一般的方法を鹽素に應用してみた。臭素の場

合と異り expansion の現れ方に異常があり、普通は照射の瞬間に壓力は増加を始め、暫くして一定となり定常状態に達するが、鹽素の場合は一且極大を示した後壓力は少し減少しそこで定常となる。逆に遮光と共に壓力は零點以下にまで降下し暫くして上昇し元の零點に戻る。著者は之を Cl_3 の吸着及び脱着に依るものとしてゐる。Cl 原子の吸着としては實驗に合はない。

更に expansion の大きさに及ぼす光の強さ、混入瓦斯の壓力の影響等を調べた後、三つの可能なる再結合機構について論じ、Cl 原子の再結合は Br 原子の夫れとは趣を異にし、前述 (1) の機構及び $\text{Cl} + \text{Cl}_2 \rightarrow \text{Cl}_3$; $\text{Cl}_3 + \text{Cl}_2 \rightarrow 3\text{Cl}_2$ なる機構は實驗結果と一致せず結局



であらうと結論して居る。而して (2) の Cl_3 安定化過程の速度常數の相對値 k_M を求め、 $\text{M} = \text{Cl}_2, \text{N}_2, \text{A}, \text{O}_2, \text{CO}_2, \text{HCl}$ 等について比較して居る。

(志田)

67. 絶對反應速度と湯式光電效果

E. Adler, *J. Chem. Phys.*, 8, 500~1 (1940).

最近、絶對反應速度論が電極反應に應用された。*(J. Chem. Phys.*, 7, 1053 (1939), 8, 199 (1940); 本誌, 14, 59, 203) 茲では湯式光電效果に應用して見た。但し一次光電壓即ち光電壓が正である場合のみを述べる。

電極に於けるイオン化反應 ($\text{A} \rightarrow \text{A}^+ + e$) により電極に流れる電流は絶對反應速度論によれば次式で表される。

$$I_1' = \epsilon k_1 [\text{A}] e^{-\epsilon (V_C - V_B)/kT} \quad (1)$$

茲に $[\text{A}]$ は電極表面上又はそれに吸着された原子 A の活動度、 ϵ はイオンの荷電、 V_B は電極のポテンシャル、 V_C は活性化點のポテンシャルにて、

$$k_1 = \frac{kT}{h} e^{-\Delta F^\ddagger/kT} \quad (2)$$

である。遂にイオン放電 ($\text{A}^+ + e \rightarrow \text{A}$) 即ち熱的移行による電流は

$$I_1'' = \epsilon k_2 [\text{A}^+]_{\text{ads}} e^{-\epsilon (V_C - V_F)/kT} \quad (3)$$

にて、 $[\text{A}^+]_{\text{ads}}$ は吸着イオン層でのイオン A^+ の活動度、 V_F は吸着イオン層のポテンシャルである。

しかして電極が適当な波長の放射線により照射されてゐるとき、電子はポテンシャル障壁を越して電極よりイオン層に移行する。即ち $A^+ + e^- \rightarrow A$ と同一の過程が起る。照射の強さ J をとすれば、かかる光放電の速度は

$$I_p'' = \epsilon k_a J \quad (4)$$

にて、従つて全電流は次の如くなる。

$$I = \epsilon k_1 e^{-\epsilon(V_e - V_B)/RT} [A] - \epsilon k_2 e^{-\epsilon(V_e - V_F)/RT} [A^+]_{ads} - \epsilon k_a J \quad (5)$$

今 $V_B = V$ (電極のポテンシャル), $V_F = 0$, $V_C = aV$ とし、平衡状態では $V = V_e$, $I = 0$, $[A] = [A^+]$ にて、且つ $J = 0$ の時の電圧即ち "dark" e.m.f. を V_0 とすれば

$$k_a J = k_2 [A] e^{-\epsilon a V_e / RT} \{ e^{\epsilon(V_e - V_0)/RT} - 1 \} \quad (6)$$

を得るが、この式を次の二つの極端な場合に分けて考へる。

(1) Cu, Ag, Se の酸化物、硫化物、ハロゲン化物等の活性電極の場合、適度の照射により $V_e - V_0$ が約 0.1 volt 附近であり、室温にて

$$e^{-\epsilon(V_e - V_0)/RT} \gg 1$$

なれば (6) 式は

$$k_a J = k_2 [A] e^{\epsilon(V_e - aV_e - V_0)/RT}$$

となり、従つて

$$V_e = C + B \ln J \quad (7)$$

を得る。かかる V_e と $\ln J$ が直線関係にある事は実験結果と一致する。

(2) 極く微弱な照射、又は純金属の不活性電極の場合、 $V_e - V_0$ が 0.01~0.001 volt にて

$$V_e = C' + B' J \quad (8)$$

を得る。実験的にこの関係も証明されてゐる。

(水渡)

68. 蒸発エントロピーと液相中の拘束分子廻轉

R. S. Halford, *J. Chem. Phys.*, 8, 496~9 (1940).

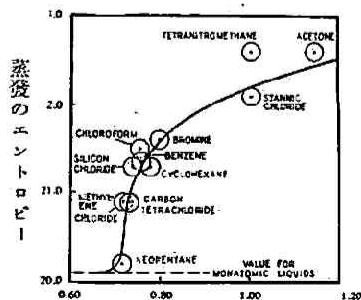
蒸発エントロピーは $\Delta S = \Delta H/T$ にて表はされる。茲に ΔH は吸収される熱量にて、一つの液體には T の廣い範圍にわたり一定値を有する。總ての液體に就いて同一の蒸発エントロピーになる特性温度に關しては大體次の三つの考へがある。(1) Trouton 則の沸騰點、(2) 對應状態論より導かれるもので、蒸氣容と液相容との比が同一なる温度、(3) Hilde-

brand の提出した説にて、或る特定濃度の蒸氣と平衡状態にある液温、等である。又 Pitzer はポテンシャル・エネルギーが分子中心間の距離の函数によつて對應状態の定義を導いた。しかし、分子内の分極し得る電子は多く原子外側の無結合價電子であるから、ポテンシャルエネルギーはかかる原子間の距離の函数により表はさるべきである。かく考へると (3) の説と類似して来る。最近, Hildebrand は完全に不規則分子状態の液體より不規則分子状態の蒸氣になる際に (3) 説が正しく成立し、液相内の規則性 (order) への傾行 (即ち低い液體エントロピー) は蒸氣エントロピーを増加すると述べた。

今、液相に於ける分子廻轉の拘束を考へて見るが、これは Hildebrand の説と同一の様であるが必ずしもそうでない。なんとすれば双極子等の分子軸は不規則配列であるが、その形によつて周囲よりの作用の爲完全廻轉が拘束される場合がある。

若し廻轉又は振動状態が液相と蒸氣相にて異なる場合にはこれらの自由度が蒸発エントロピーに關係する。廻轉に關して先づ考へられるは液相に於ける分子容は自由廻轉を許すか否との二部分に分けられる事である。従つて種々の温度にて液の容積と蒸発エントロピーとを比較すればよいが、これは實際問題として複雑である。他方、この廻轉拘束がすべての液體に同様に起ると考へられるから、拘束の對應状態にてすべての液體は廻轉エントロピーの同一量を失ふと考へられる。

拘束の對應状態を規定する必要がある。完全廻轉をなし得る分子により占められる容積を正確に知る事は困難であるから、分子の重心と最外部の原子との距離を相対原子半径 (Covalent radius) と等しいと假定する。次にその完全廻轉が作る球の立方密集合状態 (cubic closest packing) を自由廻轉の



分子廻轉拘束度

分子容 (molal volume of free covalent rotator) と呼び、それと実際の分子容との比を液体の分子廻轉拘束度を示すとする。しかしてこの同一なる液体は廻轉自由度の對照状態にあると云ふ。

種々の液体に就き蒸氣容が 49.1 立になる蒸發エントロピーと廻轉拘束度との關係は圖の如くである。極性物質が曲線の上方にあるのは、極性と廻轉拘束とに關係があると思はれ興味がある。要するに、明らかに廻轉拘束により蒸發エントロピーを異にする。

分子振動に關しては容易でないが、上述の廻轉の場合と略同様であろう。(水渡)

69. 酸素水素間の熱反應

O. Oldenberg 及 H. S. Sommers,

J. Chem. Phys., 8, 468~76 (1940).

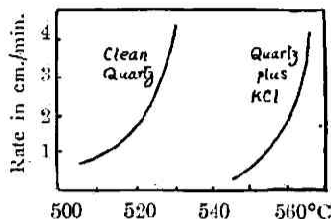
著者等は酸素水素間の熱反應を分光化學的に研究する目的の爲に、非爆發的で而も相當急速度に進行する定常酸水素反應を起す様な實驗條件を求めて居たのであるが、その實驗結果を從來の爆發反應の理論と對照して見ると色々の點で矛盾する様な所があるので、之を綜合的に考察して見ようとするのが本報の目的である。實驗結果の詳細な報告は後の機會に譲つて居る。

茲に批判の對照として居る理論は Hinshelwood や Semenov の理論を基礎として發展した Lewis 及び von Elbe の理論である。

(1) 之等從來の理論に依ると、上限界壓 (茲では Second explosion limit と呼んで居る) 附近の爆發反應は、それより高壓で進行する均一氣相反應速度が上限界壓附近で極小になつて、それ以下の壓では又反應速度が再び上昇する様な速度式が提出されて居るが、若しそうとすれば、上限界壓附近での反應速度の轉移はもつと緩慢な經過を辿る可きで、實驗に見られる様な餘りにも不連續な轉移はこの理論と一致しない様に思はれる。

(2) 第二限界壓は從來容器の大きさには影響がないとされて來たもので、現在の理論も斯く要求するものであるが、若しそれならばそれより高壓部に於ける低速反應も容器に無關係でなければならない。然るに、Hinshelwood 及び Williamson の實驗結果に依ると高壓低速反應はこの容器の大きさが大きい程大になる傾向を示して居る。

(3) 從來の説に依れば第二限界壓以上の壓力に於ける低速反應は氣相反應であるとされて居るから、器壁の影響は受けない筈であるが、實際壁に KCl



を塗つて見ると圖に示す様に、KCl の影響が相當著しい。

(4) 器壁に KCl を塗ると低速反應のみならず爆發の第二限界壓に對しても影響を及ぼす事を見出した。即ち、Pyrex 硝子の容器で KCl を塗ると第二限界壓が上昇するのである。

(5) 從來の説に依ると、KCl が低速反應速度を強く抑制するわけは KCl を塗つた表面が、反應連鎖を破壊すると考へねばならぬ。それならば、KCl は爆發反應をも抑制す可き筈である。然るに著者等の實驗結果は之に反して KCl を塗ると第二限界が却て上昇したのである。

KCl の蒸氣壓は 540°C で 0.00028 mm の程度であるからこれが氣相中で影響を及ぼして居るとは考へられない。

之等の事實は何れも從來の理論の要求する處と一致しない。之等は何れも爆發反應に對する表面の影響を暗示するものと思はれるが、爆發反應の第二限界を表面效果に歸しても、爆發反應が、從來の説程満足に説明されるとは云へない。問題を何か不明の他所に移轉した事になる。

詳細はもつと實驗を進めてから考察する事にしたい。【本誌第13巻抄録203頁參照】 (後藤)

70. 酸水素反應に對する N_2O の増感作用

C. J. Danby 及 C. N. Hinshelwood,

J. Chem. Soc., 464~8 (1940).

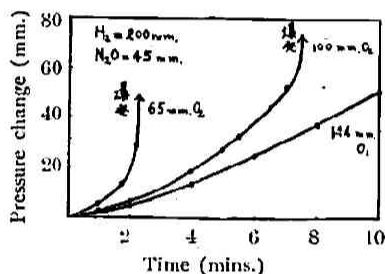
酸素と水素との爆發反應に對して NO_2 が増感作用を呈する事は古くから知られた處 [Hinshelwood-Williamson, "The Reaction between H_2 and O_2 " (1934); 本誌第13巻抄録236頁參照] であるが、茲に報告されて居るのは N_2O の示す増感作用に關する

ものである。

反応管には石英を用ひ 550°C で、上限界附近及び、夫より高壓部分に於て實驗が行はれた。上限界は“減壓法”で求められた。

(1) O_2 と H_2 とを豫め混合して置いて、最後に N_2O を混入すると、 N_2 , CO_2 , H_2O , 或は D_2O を加へた時と同様に、上限界壓が低下する。低下の割合は N_2O の添加量に略々比例する。

(2) N_2O と H_2 とを先へ混じておいて、徐々に O_2 を注入すると直ちに爆発が起る。 N_2O と H_2 を混合して直ちに O_2 を急速に注入すると爆発は起らないで、低速度反應が始まり、次第に自己觸媒的に速度が大となり、或場合には終に爆発が起る。



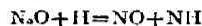
(a) N_2O や H_2 が多い時 (b) O_2 の注入量の少い時、(附圖) (c) N_2O と H_2 の共存時間が長い時等には、この爆発になる迄の時間が短くなる。この場合一般に上限界壓は上昇する。

(3) 上の様な事實は N_2O と H_2 との混合體中に何か増感性物質が生成される事を意味するものであるが、それが何であるか明瞭でない。分析出来ない程少量で且つ器壁に吸着されて了ふらしい。併し氣相中にも少量存在する様にも見え且つそれが相當安定なものである。その増感作用を失はせる試薬としては硫酸第一鐵が働く所を見るとその増感性物質は恐らく NO であらうと考へられる。

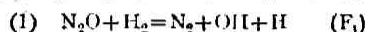
(4) 上限界より上の壓力に於ける酸水素反應は、氣相中で進行する連鎖反應で、その連鎖は器壁で切れ、そして恐らく器壁から出發するものと考へられる。増感剤を含む時と含まぬ時も反應速度は器壁の狀態に影響されるが、その影響の現れ方が兩方類似の傾向を示す所を見ると、反應の主要點は兩者に共通なものでなければならぬ。何れの場合にも、よく排氣した容器から出發して反應を繰返すに連れて、次第に反應が促進される。即ちこれから考へると吸着した水分が石英面上に蓄積されて、それが連

鎖の出發を容易ならしめるとか、或は連鎖が切れるのを防ぐとか云ふ風に作用して居るものの如くに見える。

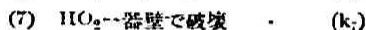
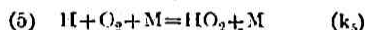
(5) 増感作用は NO が出来る爲であると考えたが、その機構は如何に考へる可きであらうか。今の處、その(假想的) NO の生成は O_2 の存在に依て妨げられ、 H_2 と N_2O の直接反應に依るものと考えられるから、



と云つた機構を假定せねばならない。但しこれは餘程緩慢な反應に違ひない。即ち O_2 のない所では



O_2 が之に加はると、次の様な過程も考へねばならない。



之等の關係から NO の出来る割合を計算して見ると

$$\frac{d[NO]}{dt} = \frac{F_1 k_4 [N_2O]}{k_5 [O_2] [M] \left\{ 1 - \frac{k_6 [H_2]}{k [H_2] + k_7} \right\}}$$

この關係式は、(1) NO の出来る割合が、 N_2O を増せば大となり、 O_2 を増せば小となる事 (2) H_2 を増すと、分母が零に近づき NO の増加を促す、と云ふ實驗事實に一致した關係を示して居る。

(6) 酸水素反應は又 NH_3 に依ても 500°C に於て増感され自己觸媒的に進行して爆発に至ると云ふ事實が知られて居る [Williamson 及 Pickles, *Trans. Farad. Soc.*, 30, 927 (1934)]. この時も増感剤として働くのは NO であると推定される。

(7) 増感剤を含まぬ酸水素反應に關して又新事實が認められた。即ち、

(a) 上限界に對する D_2O の影響は H_2O の場合と同様である。

(b) 石英表面上の水分が低速度反應を促進する事が確認された。

(c) 表面の水分を出来る丈除去して、操作を一層敏速にすると、上限界が多少上昇する。(550° に於て 128 mm.)。 (後藤)

71. プロパンの水銀増感反応

E. W. R. Steacie 及 D. J. Dewar,

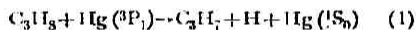
J. Chem. Phys., 8, 571~6 (1940).

エタンの水銀増感反応及び原子状水素とプロパンとの反応は既に著者によつて研究されたが、之に關聯して本實驗がなされたのである。

プロパン(分壓 14 cm)又は之と水素との混合物を 250~323°C なる 反應管中を一定時間循環せしめて生ずる生成物を分留にて分析、定量した。

瓦斯狀生成物は H_2 及び 痕跡の CH_4 より成り、液狀生成物の大部分は hexane より成る。而して之等の生成物は温度の變化及び反應物質中の H_2 の有無には殆ど關係しない。液狀生成物の物理的性質よりすれば、hexane は 2,3-di-Me-butane 及び 2-Me-pentane より成るが、恐らく前者の方が多量に存在するものと思はれる。液狀生成物中の高沸點のものは主として nonane であるが、之はプロピル基と hexane 又は hexyl 基との二次的反應によつて生じたものである。

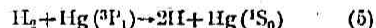
以上の結果より考へて反應機構は第一次過程として



更に次の二次的反應が可能である。



又水素が最初から加へられても生成物は變らないのであるから



原子状水素の濃度は小さく、又プロピル基の消失反應の方が大であるから、次の反應は除外される。



その代りプロパンの濃度が大であるため次の反應が起り得る。



二次水素は結合が比較的弱いから (1), (2), (6) に於てイソプロピル基の生ずる可能性が大となり、従つて (6) は専ら 2,3-di-Me-butane 及び 2-Me-pentane を生ずる。
(長谷川)

72. メチル基とベンゼン、トルエン、デフェニルメタン及びプロピレンとの反應

H. S. Taylor 及 J. O. Smith, Jr.,

J. Chem. Phys., 8, 543~6 (1940).

著者は曩にメチル基と脂肪族飽和炭化水素との反應に就いて研究し、各種の C に於ける C-H 結合を比較した。一般に $CH_3-CH_2-CH=CH-CH_2-CH_3$ の如き分子に於て二重結合に隣れる C-C の結合 (1 又は 1') は強く、更に之に隣れるもの (2 又は 2') は弱い。若し此の考へが炭化水素に於ける C-H 結合にも成立つとすると、プロピレン、トルエンの一次的 C-H 結合は弱いと思はれる。之等の事に關聯して實驗が行はれたのである。

メチル基はデメチル水銀 (40 mm) の光分解により作り、之と反應物質 (約 200 mm) とを作用せしめ (100~260°C)、生成物中のメタン及びエタンを定量する。

メタン生成はその速度の温度變化より、トルエン及びプロピレンの場合は夫々 5.6 及び 3.1 kcal なる活性化エネルギーを得る。ベンゼンとの場合はメタンの生成は少く、此の活性化エネルギーの大なる事を示す。デフェニルメタンの場合はトルエンよりは少し小なる活性化エネルギーであると思はれる。

トルエン、プロピレンの小なる活性化エネルギーは分子内の二重結合の存在によるものと思はれる。プロピレンの活性化エネルギーは最小で、容易にアリル基を作り、その生命が長く、従つて連鎖の破壊者としての作用を示す。一方エチレンの C-H 結合は飽和炭化水素より強く、従つて n-ブタンの熱分解に於てエチレンは抑制作用を示さぬに對し、プロピレンは著しい影響を與へる事が理解される。同様の關係がベンゼン、トルエン、デフェニルメタンに對しても豫想される。

Polanyi の行つた各種のハロゲン化有機物と Na 蒸氣との反應も同一の關係を示す。

エチレンとプロピレン又はベンゼンとトルエンとの反應の差はかゝる反應により生ずる基の共鳴エネルギーの差によつて説明される。各種の飽和炭化水素(エタン、ブタン、イソブタン)の間の差は之等の基の共鳴の影響により生ずる安定度の差によるものであると考へられる。エタンとエチレンとの差は共鳴の見地よりすれば $[CH_3-C_2H_5]$ なる activated

complex は $[\text{CH}_3-\text{C}_2\text{H}_5]$ よりも大なる共鳴を有する事になるが、此の事は簡単には説明出来ない。之はメチル基が之に隣れる $\text{C}-\text{H}$ 結合に及ぼす影響によつて理解される。(長谷川)

75. 溶液内二分子反応に対する溶媒の作用

V. A. Holzschmidt, *Acta Physicochim. U.R.S.S.*

12, 25~42 (1940).

反応速度に対する溶媒の影響に關しては、その物理的性質例へば透電恒数、粘度等が問題となつてゐるが充分満足な説明は與へられてゐない。溶媒の化學的性質即ち一個の反應物質として反應に干渉する可能性に就ては餘り考へられてゐないが、茲にはこれに遷移状態(活性化複合物)の説を應用して見た。

一般に二分子反應の速度式

$$k' = B e^{-E/RT} \quad (1)$$

の B 項は衝突説では $\delta_{12}^2 \left[\frac{8\pi RT}{M_1 + M_2} \right]^{\frac{1}{2}} \frac{N}{1000}$ にて 10^{11} となり、“slow reaction” に於ける $B = 10^5 \sim 10^6$ の説明が出来ない。遷移状態法では瓦斯の場合

$$B = \frac{kT}{h} \frac{F_{12}^*}{F_1 F_2} \quad (2)$$

となり、 $(F_1, F_2 \text{ 及 } F_{12}^*)$ は反應物質及活性複合物の分配函数) Bawn は複雑な分子の際 $10^5 \sim 10^6$ となる事を述べた。又、Wynne-Jones & Eyring は溶液反應に就いて次式を與へた。

$$k' = \frac{kT}{h} \frac{\bar{K}^* a_1 a_2}{a_{12}^*} \quad (3)$$

茲に $\bar{K}^* = \frac{F_{12}^*}{F_1 F_2}$ 即ち活性複合物と反應物質との平衡

恒数、 $a_1 = \frac{\bar{C}_1}{C_1}$ 即ち氣相中の濃度と液相中の濃度比である。

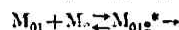
今この a_1 を温度及び溶媒又は溶質の性質(熱力學的ポテンシャル及化學ポテンシャル)の函数として表はす事により (3) 式に及ぼす溶媒作用を検する。その結果次の式が得られた。

(a) 溶媒和しない普通分子間に反應が起る場合：
 $M_1 + M_2 \rightleftharpoons M_{12}^* \rightarrow$

$$k'_{sn} = \frac{kT}{h} \frac{F_{12}^*}{F_1 F_2} \frac{v_0}{RT} \frac{z_1 z_2}{z_{12}^*} \frac{1}{1+y_1} \frac{1}{1+y_2} e^{-\frac{E_{sn}}{RT}}$$

$$B_{sn} = \bar{B} \frac{v_0}{RT} \frac{z_1 z_2}{z_{12}^*} \frac{1}{1+y_1} \frac{1}{1+y_2}$$

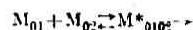
(b) 溶媒和分子と溶媒和しない他の普通分子間に反應が起る場合：
 $M_1 + M_0 \rightleftharpoons M_{01}$



$$k'_{sn} = \frac{kT}{h} \frac{F_{012}^*}{F_{01} F_2} \frac{v_0}{RT} \frac{z_1 z_2}{z_{012}^*} \frac{y_1}{1+y_1} \frac{1}{1+y_2} e^{-\frac{E_{sn}}{RT}}$$

$$B_{sn} = \bar{B} \frac{v_0}{RT} \frac{z_1 z_2}{z_{012}^*} \frac{y_1}{1+y_1} \frac{1}{1+y_2}$$

(c) 溶媒和分子間に反應が起る場合：



$$k'_{ss} = \frac{kT}{h} \frac{F_{012}^*}{F_{01} F_{02}} \frac{v_0}{RT} \frac{z_1 z_2}{z_{012}^*} \frac{y_1}{1+y_1} \frac{y_2}{1+y_2} e^{-\frac{E_{ss}}{RT}}$$

$$B_{ss} = \bar{B} \frac{v_0}{RT} \frac{z_1 z_2}{z_{012}^*} \frac{y_1}{1+y_1} \frac{y_2}{1+y_2}$$

茲に v_0 は溶媒の分子容、 z_i は i -物質のモル分數、 $y_1 = \frac{C_{01}}{C_1}$ は溶媒和分子と自由分子との比即ち溶媒和率を示す。

しかして前述の如く [(2) 式] $\bar{B} = \frac{kT}{h} \frac{F_{12}}{F_1 F_2} \approx 10^{11}$ 及び Syrkín の考へた $z \approx 10^5$ を用ひれば $T = 300^\circ$ にて

$$B^0 = \frac{kT}{h} \frac{F_{12}^*}{F_1 F_2} \frac{v_0}{RT} \frac{z_1 z_2}{z_{12}^*} \approx 4 \cdot 10^4 v_0$$

を得る。依つて溶媒和の起らない際には溶媒の分子容によつて B が變る。

次に溶媒和率の影響を見るに次表の如くである。

	$y_1 \ll 1, y_2 \ll 1$	$y_1 \gg 1, y_2 \ll 1$	$y_1 \gg 1, y_2 \gg 1$
B_{nn}	B_0	$B^0 \times Z^{-1}$	$B^0 \times Z^{-2}$
B_{sn}	$B^0 \times Z$	B_0	$B^0 \times Z^{-1}$
B_{ss}	$B \times Z^2$	$B^0 \times Z$	B^0

$Z \approx 4 \cdot 10^{-4}$

これより解る如く溶媒和され易い性質の ($y_1 \gg 1, y_2 \gg 1$) 自由分子間の反應 (B_{nn}) の際 B -項が最大となり、溶媒和され難い物質の溶媒和分子間の反應 (B_{ss}) の際 B -項が最小となる。

實際に 9 種の Menshutkin 反應の $E, \log B, k'$ 及 v_0 の値を検した結果、 B の實測値と計算値の比較よりしてアルコール溶媒にては (ss) 型反應は起り得ず、反應物質の兩者又は一方が大いに溶媒和される時には、(sn) 型反應が、少しく溶媒和され時には (nn) 型反應が可能である。又アセトン、ニトロベンゼン等の溶媒中では (nn) 型反應が起り得ず、反應

物質の一方又は兩者の溶媒和が少ない時 (sn) 型反應が、大なる時 (ss) 型反應が起り得る事が解る。

要するに溶液内反應に於ては溶媒和の作用が重要な役割を演ずるものである。(水渡)

74. 金屬の酸化及び保護膜の生成

N. F. Mott, *Nature* 145, 996-1000 (1940).

金屬の酸化速度は金屬又は酸素が酸化膜をつき抜ける速度に依るから酸化膜が厚くなると反應速度は遅くなる。例へば 225°C 以下では Al, Cr, Zn, 等は 10^{-6} cm 程度になると酸化は停止する、即ち保護膜となる。

酸化膜には Zn の如く微細結晶を作るものと、Cu の様に緻密なものとなる。

先づ微細構造を作る場合の例として 225°C 以上に於ける Zn の酸化に就いて述べる。最初は均一な酸化膜が出来ることがすぐ毀れて表面に小さな粒状に再結晶して散在する。これは電子廻折の實驗でも綺麗な結晶構造として見る事が出来る。

Vernon は Zn 上に出来る酸化生成物の重量 W は

$$W = k \log (\alpha \cdot t + 1)$$

なる式に従ひ、生長速度と W の關係は

$$\frac{dW}{dt} = k \cdot \alpha \cdot e^{-W/k}$$

となり、 $\alpha \approx 0.5$ (hr) $^{-1}$ 程度としてゐる。

次に緻密な酸化膜を作る例としては銅、鐵、アルミニウム等で、これには膜の厚さと重量 W が時間の平方根で増すもの即ち、

$$W = A \cdot t^{\frac{1}{2}}$$

と constant な厚さ d まで増してやがて止るのと二種に分ける事が出来る。前者の例としては常溫の銅、200°C 以上に於ける鐵、ハロゲンと Ag の反應で後者の例としては Al, Cr, 不銹鋼、200°C 以下の Zn 等である。

酸化に於て酸化物中に酸素が滲透するのか、金屬イオンが入るのかを見るに次の様な實驗がある。反應物質としては銀と硫黄 (liquid) を用ひ中間の硫化銀を二枚の板に分け硫化が適当に進んでから各硫化銀板の重量を秤つた結果、硫黄と接した方が増加し、銀と接した方は不變であつた。これは銀イオンが硫化銀の中に擴散し反應は硫黄と硫化銀面で起つたと見る事が出来る。もし硫黄も擴散するとするならば銀と接する硫化銀も増さなければならない。

再び Al, Cr, 等の保護膜にもどるがこの厚さは地物線的に増す。Steinheil は Polarimetric method で厚さを測り空氣中で酸化水銀は 15~20 Å, 酸化アルミニウムは 100~150 Å, 酸化鐵は 15~40 Å と云ふ値を出した。この構造は電子廻折の方から微細結晶であると云はれる。Al—Al₂O₃ 面で 600°C 以下で電子が移動するには非常に大きな仕事函数を要する。それで厚い酸化膜中へは電子の發散が起らないが、膜が薄いと tunnel 効果で知られる如く、活性化エネルギーを受けずに電子が通過出来る。

以上の事は合金の場合も同様に考へる事が出来る。又ある金屬に少量の他金屬を加へる事に依り可成り腐蝕に抵抗性を與へる。其の例は鐵に 7% の Al を加へた場合であるが 7% 程で境界面の仕事函数を變へて電子の通過を防ぐとは考へられず、それは最初混合酸化物が出来、膜が厚くなると鐵の酸化物に接した金屬の部分に Al が多くなり電子の入るのを防ぐと思はれる。これは低溫の場合で高溫になると最初から混合酸化物が出来ずに、酸化膜の成分は原合金の成分の割合と違つて来る。これには次の様な實驗を飯高、三宅兩氏がしてゐる。

即ち 1% の Be を含む Cu-Be 合金を赤熱して BeO の特性廻折環のみを見出した。これを説明するに Be イオンは酸化膜中を比較的大きな銅イオンより急速に動くので Cu₂O が出来る以前に BeO が出来ると云ふのである。(佐藤)

75. 木炭上の p-H₂ 轉移の動力學

R. Burstein, *Acta Physicochim. U. R. S. S.*

12, 201~8 (1940).

著者はさきに普通磁氣轉移と考へられてゐる低溫 (90°K) に於ける木炭に依るパラ水素の轉移を研究して (本誌 10 卷, 第 52), 木炭表面は均一でなく、第一種と第二種の活性中心の存在を認め、排氣木炭及び排氣不完全木炭 (被毒) に於ける p-H₂ の舉動を兩者に於ける反應次數の相違によるものとして説明した。本報では尙此の結論につき合はす爲めに反應次數の研究を行つた。

實驗法は前同様で砂糖炭 2 gm を 950°C 48 時間以上排氣して 90°K で測定してゐる。木炭の被毒は 500°C 0.2 cc/gm の H₂ を以つてした。直接木炭の吸着層にある p-H₂ を分析して反應速度を測定した。

これによると、排氣木炭では轉移速度は H_2 濃度の 17 倍の増加によつても變化しない事から、反應は第一種の中心で起り、他の表面の H_2 は皆此の中心に擴散集中して轉移し、零次反應で進む事が解る。被毒木炭では低濃度では速度は少し増大し、高濃度に於いては反應速度は H_2 濃度に比例する。低濃度に於ける速度恒数の増大は多分表面の不均一によるもので、高濃度になるに従つて次數は 1 に近づく。これは Rummel も以前認めた事と良き一致を示してゐる。Rummel の木炭は排氣が不完全であつた物と思はれる。

著者が前に得た溫度係数の値と比較して次の結論を下す事が出来る。即ち被毒木炭では近似的に一次反應であつて靜的法では小なる正の溫度係數を得て眞の活性化熱として 350 cal となり、動的法に依つては負の溫度係數 ($E_{\text{obs}} = 1300$ cal) を得たが、被毒木炭の吸着熱が排氣木炭の其れの 1600 cal と等しいと假定して、此れを補正すると、眞の活性化熱は 300 cal となり、両者は良く一致する。排氣木炭では零次反應であつて眞の活性化熱は一層觀測され易く 300 cal と云ふ小なる活性化熱を得た。尙此の活性化熱は Farkas, Rummel 等の以前の實驗によれば零であつて、相違してゐる事を附記する。

(仲田)

76. 不均一系觸媒反應に於ける活性化エネルギーに就いて

G. Rienäcker, Z. Elektrochem.,
46, 369~73 (1940).

不均一系觸媒反應の活性化エネルギーと觸媒の表面状態との間の關係に就いては以前より種々の研究があるが、著者は此の種の研究を更に補足する目的

第 一 表

Bi 觸媒の 形状	平均粒子 直径	活性化エネルギー	
		前處理せ ざるもの	250°C で 8 日 間鈍せるもの
粉末狀(細)	> 0.5mm	11.6	18.0
粉末狀(中)	~ 1 mm	13.1	25.5
粉末狀(粗)	< 2 mm	13.6	
0001 面を持つ 單結晶薄片		24.0	

を以て Bi 及 Ni に依る蟻酸の分解 ($\text{HCOOH} \rightarrow \text{H}_2 + \text{CO}_2$) を調べた。

Bi 觸媒の粒子の大きさの影響：第一表に結果を示す。斯かる結果は一見從來屢々發表された 見解と同様觸媒表面の不均一なる 事並に結晶の粉碎により逐次高度の活性中心が形成されることを示してゐる様であるが、併し必ずしもさうと斷定は出来ない。即ち活性中心そのものの質は粉碎により變化しないでその數が増すものとして説明出来ることもない。何となれば活性中心の數が増せば其等の間の平均距離が減じ活性中心の持つポテンシャルの場が重なり合ふ結果活性化エネルギーの低下を來すことが豫想出来るからである。

粉末觸媒を鈍したものの活性化エネルギーが 0001 の面を持つ單結晶薄片の夫れに近附くことも注目し値する實驗結果であるが、これに對しても今の處種々な原因が考へられ一義的な解釋は下せない。

Ni 觸媒に於ける歴延の影響：實驗結果の一例を第二表に示す。これに用ひた觸媒は Ni 薄片を歴延せるものである。

第 二 表

前 處 理	反應速度 恒数	活 性 化 エネルギー
前處理せざるもの	41.4	20.2
10日間 150°C で鈍せるもの	20	20.1
1000 °C に灼熱せるもの	7.1	13.0

1000°C に熱して活性の低下した觸媒は再び歴延する事により元の活性の約 1/3 を回復すると共に活性化エネルギーも略々元の値に戻る。

斯かる結果からみると、歴延により觸媒としての活性は増すが活性化エネルギーも亦増大し、従つて質的には寧ろ低下する事がわかる。歴延の結果活性化エネルギーが増大する事は合金觸媒に於て規則格子の方が不規則格子よりも一般に低い活性化エネルギーを示す事と同傾向の變化であつて、なるだけ規則正しい歪のない結晶格子程觸媒として持つ場の強さは大きい事になる。

觸媒能力と活性化エネルギー：一つの觸媒の觸媒能力を表はす尺度として活性化エネルギーは最も適當してゐるが、此の活性化エネルギーも上述の如く觸媒の表面状態により著しく變化する。併し乍ら一面又上述の結果からして次の如く結論する事も出来る。

る。即ち compact な、規則正しい、歪のない金属結晶を常に觸媒として用ひる時には、活性化エネルギーは充分その物質固有の性質を表はす恒数として取扱ひ得る。従来 Hinshelwood 等によつて行はれた此の方面の仕事は遺憾なく此の點に留意して居ない爲に餘り價値がない。第三表は上述の如き厳密な條件を略々満足する種々の觸媒につき著者が今迄に得た結果を纏め上げたものであつて、觸媒能を比較論議する上に最初の信頼すべき材料を提供するものと云へよう。

第 三 表

觸 媒	格 子 常 数 (Å)	活性化熱 (HCOOH)	活性化熱 (C ₂ H ₄)*
Ni	3.52	12	5
Pd	3.86	8	7
Pt	3.91	6.5	4.5
Cu	3.61	22	20
Ag	4.08	26	27
Au	4.07	29	—

* エチレンの水素添加

これで見ると活性化熱は觸媒物質及び反應に 夫々特有のものであつて、屢々唱へられる様な格子常数との密接な關係は存在しない。然し乍ら一般に古くから水素化及脱水素のよき觸媒として知られてゐるものは矢張り活性化熱が低く觸媒活性が大である。

(外山)

77. 酸化ジルコンのコロイド粒子表面 [I]

V. A. Kargin 及 W. W. Kisseleva,

Acta Physicochim. U.R.S.S.

12, 377—96 (1940).

最近、ゾルの凝析の問題はそのコロイド粒子表面の性質と大いに関係づけられ、それはゾルに電解質を加へた際のイオン交換即ちコロイド表面の性質の變化によるとされてゐる。かゝるコロイド表面の研究の一方法としてコロイド粒子に吸着される色素の吸収スペクトル測定の方法があり、色素(指示薬)を用ふる事より Indikatormethode と云ふ。これはコロイド表面の電場を起すイオン、主として表面イオンの爲に吸着した色素分子が變形してその吸収スペクトルに變化を生ずる事を利用する。

茲では酸化ジルコン・ゾルに關してその表面性質及

び種々の電解質 (Na_2SO_4 , Na_2HPO_4 , LaCl_3) 添加により起る凝析過程を検した。色素として、Methylenblau, Methylblau 及 Erythrosin を用ひ König-Martens-Spektrophotometer により吸収を測定した。ZrO₂-ゾルは $\text{Zr}(\text{NO}_3)_4$ 溶液の加水分解による Müller の方法を用ひて作り、ゾルは乳白色にて正に荷電してゐる。測定に用ひた濃度は 0.4~1 g/l である。

Methylenblau (濃度 1.5×10^{-5} mol/l.), 種々の透析度のゾル及び HNO_3 濃度(種々の pH) にて検したるにスペクトルに何ら變化がない。これはこの色素が正なる爲である。次に負色素に就いて述べる。

Methylblau (濃度 0.8×10^{-5} mol/l.), ゾル溶液中のこの色素のスペクトルは純水又は 弱酸性溶液中の場合と異なり、 $\text{Zr}(\text{NO}_3)_4$ 溶液中のスペクトルに類似する。ゾルの透析及び凝析電解質たる Na_2SO_4 添加によつてもスペクトル變化は起らない。

Erythrosin (濃度 1.8×10^{-5} mol/l.), 明らかにゾル中にはスペクトルの吸収の山が長波長にずれ、吸収帯が廣がる。 HNO_3 溶液 (pH=4) にてはこの色素は變色するが、ゾル溶液では同一 pH にても變色しない。 Na_2SO_4 , Na_2HPO_4 及 LaCl_3 添加によつてもスペクトルに變化は起らぬ。

要するに、ZrO₂ ゾル中の色素のスペクトルは純水中、電解質溶液中(懸濁液中に存在する)のスペクトルと異なり、 $\text{Zr}(\text{NO}_3)_4$ の加水分解にて生ずる鹽基性ジルコニウム鹽溶液中のスペクトルに類似する。且つゾルの透析及び他の電解質添加によりスペクトルの變化はない。これらの事より ZrO₂ ゾルのポテンシヤル決定電解質は鹽基性ジルコニウム鹽 ($\text{Zr}_2\text{O}_3 \cdot (\text{NO}_3)_2 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, これは $\text{Zr}(\text{NO}_3)_4$ 水溶液の蒸發に際し得られる) にて、從つてポテンシヤル決定イオンは $\text{Zr}_2\text{O}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}^{++}$ であり、これは ZrO₂ や又は他の電解質と複雑な化合物を作つてゐないと思はれる。

(水渡)

78. 金ゾル生成と pH の變化

C. L. Throckmorton 及 C. H. Sorum,

J. Phys. Chem., 44, 247~55 (1940).

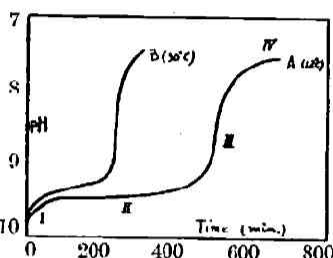
金酸鹽のアルカリ溶液をフォルマリンで還元して金ゾルをつくる時、その色調の變化を見ると明かに、誘導期間とも云ふ可き無變化過程と、自己觸媒的發色過程のある事が認められる。

この變化を、この系の pH と對照して觀察し様と云ふのがこの報告の目的である、

茲に用ひた處方の代表的一例を挙げると、
1945 cc. + H₂O + 20 cc. 1% H₂AuCl₄ + 20 cc. 2% K₂CO₃
+ 5 cc. 0.001M resorcinol + 10cc. 1% HCHO

之を1分間攪拌して、常溫附近に於ける pH の變化を Leeds-Northrup の硝子電極で觀察するのである、

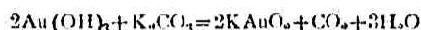
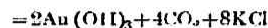
その典型的な結果を示すと附圖の通りである、何



れの場合も、I, II, III, IV と云ふ経過を辿る事が確認された、このIの部分は H₂AuCl₄ と K₂CO₃ の反應に對應するものである事は、この兩者を混合した丈でこの部分が現れる事からわかる、この時色の變化は認められない、IIの部分に於て微かに青色が現

れるが殆ど進行する様には見えない、IIIの部分に於て俄然色調の變化が急激に現れ、青→紫→赤→橙赤と云ふ経過を辿り、IVでは最早變化が終了する、

即ち、Iの部分では



なる反應が進行し、IIの部分ではこの金酸カリが還元されて金粒子の核が出来る、この核が或程度出来ると、これが自己觸媒的にその後の還元作用を促進するものと考へられる、色の變化が何に對應するかは今の處わからない、目下探究中である、

溫度を高めると I, IIの期間が著しく短縮される、

(附記: この種の現象は、鹽化金の溶液を H₂O₂ で還元する場合にも認められるものであつて、この時の電氣電導度の觀測が既に行はれて居る、[Svedberg: *Colloid Chemistry* p. 59 (1928)]、尙この反應の機構に關しては Bircanishau [*Trans. Farad. Soc.*, 34, 1236 (1938), 本誌, 第13卷 抄録 86頁] 及び Usher 等 [*Trans. Farad. Soc.*, 34, 1230 (1938); 36, 385, 549 (1940)] の研究がある、(後藤)

訂 正

第十四卷 第四輯 原報

誤

正

81頁 Fig. 2 x (m.m.Hg)

$\frac{dx}{dt}$ (m.m.Hg/sec.)

 新 刊

M. von Ardenne, Elektronen-Übermikroskopie. 393 Seiten und 404 Abbildungen. (Berlin: Julius Springer, 1940) 54 RM., geb. 57. 60 RM.

R. W. Pohl, Einführung in die Optik. 320 Seiten und 564 Abbildungen. (Berlin: Julius Springer, 1940) geb. 18.60 RM.

R. W. Pohl, Einführung in die Elektrizitätslehre. V. Aufl. 272 Seiten und 497 Abbildungen. (Berlin: Julius Springer, 1940) geb. 13.80 RM.

Louis P. Hammett, Physical Organic Chemistry. Pp. 404 (New York: McGraw-Hill, 1940) \$ 4.00.

J. A. V. Butler, Electrocapillarity. The Chemistry and Physics of Electrodes and Other Charged Surfaces. Pp. 208, 56 diagrams and 1 plate. (London: Methuen, 1940) 12 s. 6d.

A. Wilmer Duff and Samuel J. Plimpton, Elements of Electro-Magnetic Theory. Pp. 173. (Philadelphia: Blakiston, 1940)

Joseph Reilly and William Norman Rae, Physico-Chemical Methods. In 2 volumes. Vol. I, 680 pages, 402 diagrams. Vol. II, 632 pages, 418 diagrams. (London: Methuen, 1940) £ 4 net the set.

J. M. Bijvoet, N. H. Kolkmeijer und C. H. MacGillavry, Röntgenanalyse von Krystallen. VI, 228 Seiten. Mit 200 Abbildungen. (Berlin: Julius Springer, 1940) RM. 18. gebunden RM 19. 80.

N. Ernest Dorsey, Properties of Ordinary Water-Substance, in all its Phases: Water-vapor, Water, and all the Ices. (American Chemical Society Monograph Series, No. 81.) Pp xxiv+673. (New York: Reinhold Publishing Corporation; London: Chapman and Hall, 1940.) 90 s. net.

Stephen Miall, A New Dictionary of Chemistry; Pp. xv+575. (London, New York and Toronto: Longmans, Green and Co., 1940.) 42 s. net.

H. J. Emeléus und J. S. Anderson, Übersetzt von Kurt Karbe, Ergebnisse und Probleme der modernen Anorganischen Chemie. xi, 519 Seiten. Mit 55 Abbildungen. (Berlin: Julius Springer, 1940) 22.5 RM., geb. 24.—RM.

M. J. O. Strutt, Moderne Mehrgitter-Elektronenröhren. Bau-Arbeitsweise-Eigenschaften-Elektrophysikalische Grundlagen. Zweite Auflage. VIII, 283 Seiten. Mit 242 Abb. im Text. (Berlin: Julius Springer, 1940) 24 RM., geb. 25. 80 RM.

E. Stenger und H. Staude, Fortschritte der Photographie II. 552 Seiten mit 287 Figuren. (Leipzig: Akademische Verlagsgesellschaft, 1940) 44 RM., geb. 46 RM.

Johannes Stark, Physik der Atomoberfläche. viii, 75 Seiten mit 5 Abb. (Leipzig: Verlag von S. Hirzel, 1940) 3.60 RM.

George L. Clark, Applied X-Rays. Pp. 674+xvii, Figs. 342. (New York: McGraw-Hill, 1940) \$ 6.50.

Frederick Seitz, The Modern Theory of Solids. Pp. 698, Figs. 306 (New York: McGraw-Hill 1940) \$ 7.00

P. K. Turner, Photographic Exposure. Pp. 146, Figs. 59. (New York: Pitman Publishing Corporation, 1940) \$ 1.75

Linus Pauling, The Nature of the Chemical Bond and the Structure of Molecules and Crystals. Second edition-revised. Pp. 450+xvii, Figs. 84. (New York: Cornell Univ., 1940) \$ 4.50.

P. E. Boucher, Fundamentals of Photography. Pp. 304, Figs. 91. (New York: D. Van Nostrand, 1940) \$ 3.00.

E. F. Burton, Phenomena at the Temperature of Liquid Helium. Pp. 362+xi, Figs. 104. (New York: Reinhold Publishing Corporation, 1940) \$ 6.00.

C. N. Hinshelwood, The Kinetics of Chemical Change. Pp. 274+vi, Figs. 35. (Oxford, 1940).